

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-013135

(43)Date of publication of application : 17.01.1995

---

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333  
G09K 19/52

---

(21)Application number : 05-156827

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.06.1993

(72)Inventor : OGAWA HIROSHI  
KURIYAMA TAKESHI  
YAMAGUCHI HISAO

---

## (54) LIQUID CRYSTAL DEVICE AND ITS RPODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a liquid crystal device with low driving voltage, high contrast, and improved temp. characteristics without requiring a polarizer plate by incorporating such a transparent polymer material obtd. by polymn. of polymerizable compsn. containing a polymerizable compd. having fluorene rings into a light-controlling layer.

**CONSTITUTION:** A material to form a light-controlling layer is interposed between two substrates having electrode layers at least one of which is transparent. The material to form the lightcontrolling layer contains a liquid crystal material, polymerizable compsn. containing a polymerizable compd. having fluorene rings, polymn. initiator, and if necessary, chain-transfer agent, photosensitizer, dye, crosslinking agent, and other material. Energy for polymn. is supplied to polymerize and harden the polymerizable compsn. By this method, the liquid crystal device has a light-controlling layer consisting of a transparent polymer material having a dispersion structure of liquid crystal material or a transparent polymer material having a three-dimensional mesh-like structure in a continuous layer of the liquid crystal material.

3/527 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-13135

(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		9017-2K		
C 0 9 K 19/52		9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156827

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 小川 洋

千葉県船橋市古作4-16-5

(72) 発明者 栗山 毅

千葉県佐倉市六崎24-1-21-1

(72) 発明者 山口 尚男

埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-107

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 液晶デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層とを有し、前記調光層が、液晶材料及び透明性高分子物質を含有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質として、フルオレン環を有する重合性化合物を含有する重合性組成物を重合してなる透明性高分子物質を用いる。

【効果】 低電圧駆動が可能であり、高コントラスト画像が得られ、良好な温度特性を有するので、大面積で薄型の表示用液晶デバイスとして有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極層を有する少なくとも一方が透明な 2 枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層とを有し、前記調光層が、液晶材料及び透明性高分子物質を含有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、フルオレン環を有する重合性化合物を含有する重合性組成物を重合してなることを特徴とする液晶デバイス。

【請求項 2】 電極層を有する少なくとも一方が透明な 2 枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料及び透明性高分子物質を含有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、

(1) ①単官能型(メタ)アクリレート誘導体、及び②多官能型(メタ)アクリレート誘導体からなり、且つ

(2) このうちの少なくとも 1 種がフルオレン環を有する(メタ)アクリレート誘導体である(メタ)アクリレート組成物を含有する重合性組成物を重合してなる透明性高分子物質であることを特徴とする液晶デバイス。

【請求項 3】 フルオレン環を有する重合性化合物が、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶デバイス。

【請求項 4】 調光層が、液晶材料の連続層中に三次元網目状の透明性高分子物質を有することを特徴とする請求項 1、2 または 4 に記載の液晶デバイス。

【請求項 5】 電極層を有する少なくとも一方が透明な 2 枚の基板間に、(1) 液晶材料、(2) フルオレン環を有する重合性化合物を含有する光重合性組成物、及び(3) 光重合開始剤を含有する調光層形成材料を介在させ、この調光層形成材料に活性光線を照射して前記重合性組成物を重合させることによって、液晶材料及び透明性高分子物質を含有する調光層を形成する液晶デバイスの製造方法。

【請求項 6】 調光層が、液晶材料の連続層中に三次元網目状の透明性高分子物質を有することを特徴とする請求項 5 に記載の液晶デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、大面積になし得る液晶デバイス及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、視野の遮断、開放、及び明かり若しくは照明光の透過制限、遮断、透過を電氣的に操作し得るものであって、建物の窓やショーウィンドウなどで視野遮断のスクリーンや、採光コントロールのカーテンに利用されると共に、文字や図形を表示し、高速応答性を以て電氣的に表示を切り換えることによって、OA 器材などのディスプレイ等のハイインフォメーション表示体、広告板、案内板、装飾表示板等の表示用デバイスとして利用される液晶デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶デバイスは、従来、ネマチック液晶を使用した TN (ツイステッド・ネマチック) 型や STN (スーパー・ツイステッド・ネマチック) 型のものが実用化されている。また、強誘電性液晶を利用したものも提案されている。しかしながら、これらは偏光板を要するものであり、また、配向処理を要するものである。

【0003】 一方また、それらを要さず、明るくコントラストのよい、大型で廉価な液晶デバイスを製造する方法として、液晶のカプセル化により、ポリマー中に液晶滴を分散させ、そのポリマーをフィルム化する方法が知られている。ここでカプセル化物質としては、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール等が提案されている(特表昭 58-501631 号公報、米国特許第 4435047 号明細書)。

【0004】 上記明細書で開示された技術においては、ポリビニルアルコールでカプセル化された液晶分子は、それが薄層中で正の誘電率異方性を有するものであれば、電界の存在下でその液晶分子が電界の方向に配列し、液晶の屈折率  $n_o$  とポリマーの屈折率  $n_p$  が等しいときには、透明性を発現する。電界が除かれると、液晶分子はランダム配列に戻り、液晶滴の屈折率が  $n_o$  よりずれるため、液晶滴は、その境界面で光を散乱し、光の透過を遮断するので、薄層体は白濁する。

【0005】 このように、カプセル化された液晶を分散包蔵したポリマーを薄膜としている技術は、上記のもの以外にもいくつか知られており、例えば、特表昭 61-502128 号公報には、液晶エポキシ樹脂中に分散したもの、特開昭 62-2231 号公報には、特殊な紫外線硬化ポリマー中に液晶が分散したもの、特開昭 63-271233 号公報には、光硬化性ビニル系化合物と液晶との溶解物において、上記光硬化性ビニル系化合物の光硬化に伴う液晶物質の相分離を利用し調光層を形成させた技術等が開示されている。

【0006】 また、液晶デバイスの実用化に要求される重要な特性である低電圧駆動特性、高コントラスト、時分割駆動を可能にするために、特開平 1-198725 号公報には、液晶材料の連続層中にポリマーを三次元網目状構造に形成させ、液晶デバイスの低電圧駆動を可能にした技術が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、液晶材料の連続層中に三次元網目状構造を有するポリマーを形成してなる調光層を有する液晶デバイスをはじめとして、液晶とポリマーとからなる液晶デバイスにおいては、その駆動電圧は、10V 以上であり、現在汎用されている液晶デバイス駆動用の IC ドライバーを使用するのは極めて困難であった。

【0008】 また、5V 以下で駆動可能な場合でも、低

温時と高温時におけるそれぞれの駆動電圧が、大きく変化するといった温度特性に関して実用上の問題点を抱えていた。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、従来の大型液晶デバイスにおいて駆動電圧が低く、コントラストが高く、かつ、温度特性が改善され、しかも偏光板を必要としない液晶デバイス及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0011】すなわち、本発明は上記課題を解決するため、

(1) 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層とを有し、前記調光層が、液晶材料及び透明性高分子物質を含有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、フルオレン環を有する重合性化合物を含有する重合性組成物を重合してなることを特徴とする液晶デバイス、

(2) 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板と、これらの基板間に支持された調光層を有し、該調光層が液晶材料及び透明性高分子物質を含有する液晶デバイスにおいて、前記透明性高分子物質が、(1) ①単官能型(メタ)アクリレート誘導体、及び②多官能型(メタ)アクリレート誘導体からなり、且つ(2)このうちの少なくとも1種がフルオレン環を有する(メタ)アクリレート誘導体である(メタ)アクリレート組成物を含有する重合性組成物を重合してなる透明性高分子物質であることを特徴とする液晶デバイス、および

(3) 電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、(1)液晶材料、(2)フルオレン環を有する重合性化合物を含有する光重合性組成物、及び(3)光重合開始剤を含有する調光層形成材料を介在させ、この調光層形成材料に活性光線を照射して前記重合性組成物を重合させることによって、液晶材料及び透明性高分子物質を含有する調光層を形成する液晶デバイスの製造方法を提供する。

【0012】本発明で使用する基板は、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等であってもよく、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルムの如きものであってもよい。そして、基板は2枚が対向して適当な間隔を隔て得るものであり、その少なくとも一方は透明性を有し、その2枚の間に挟持される液晶層及び透明性高分子物質を有する層からなる調光層を外界から視覚させるものでなければならない。ただし、完全な透明性を必須とするものではない。

【0013】もし、この液晶デバイスが、デバイスの一方の側から他方の側へ通過する光に対して作用させるために使用される場合は、2枚の基板は、共に適宜な透明

性が与えられる。この基板には、目的に応じて透明、不透明の適宜な電極が、その全面または部分的に配置されてもよい。ただし、プラスチックの如き柔軟性を有する材料の場合には、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等に固定したうえで本発明の液晶デバイスに用いることができる。

【0014】また、2枚の基板間には、通常、周知の液晶デバイスと同様、間隔保持用のスペーサーを介在させることもできる。スペーサーとしては、例えば、マイラー、アルミナ、ロッドタイプのガラスファイバー、ガラスビーズ、ポリマービーズ等種々の液晶セル用のものを用いることができる。

【0015】本発明で使用する液晶材料は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、2種以上の液晶化合物や液晶化合物以外の物質も含んだ混合物であってもよく、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものであればよく、そのうちの正の誘電率異方性を有するものが好ましい。用いる液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶が好ましく、ネマチック液晶が特に好ましい。その性能を改善するために、コレステリック液晶、カイラルネマチック液晶、カイラルスメクチック液晶等やカイラル化合物が適宜含まれていてもよい。

【0016】本発明で使用する液晶材料は、以下に示した化合物群から選ばれる1種以上の化合物からなる配合組成物が好ましく、液晶材料の特性、すなわち、等方性液体と液晶の相転移温度、融点、粘度、屈折率異方性( $\Delta n$ )、誘電率異方性( $\Delta \epsilon$ )及び重合性組成物等との溶解性等を改善することを目的として適宜選択、配合して用いることができる。

【0017】液晶材料としては、例えば、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル4'-置換シクロヘキサン、4-置換4"-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)5-置換ピリミジン等を挙げることができる。

【0018】調光層形成材料中の液晶材料の含有量は、60~98重量%の範囲が好ましく、70~90重量%の範囲が特に好ましい。

【0019】前記調光層中に形成される透明性高分子物質は、その中に液晶材料を分散する構造のものでよいが、三次元網目状構造を有するものがより好ましい。

【0020】この透明性高分子物質の三次元網目状部分

には液晶材料が充填され、かつ、液晶材料が連続層を形成することが好ましく、液晶材料の無秩序な状態を形成することにより、光学境界面を形成し、光の散乱を発現させる。

【0021】この透明性高分子物質は、堅固なものに限らず、目的に応じ得る限り可撓性、柔軟性、弾性を有するものであってもよい。

【0022】本発明の液晶デバイスは、次のようにして製造することができる。

【0023】すなわち、電極層を有する少なくとも一方が透明性を有する2枚の基板間に、①液晶材料、②フルオレン環を有する重合性化合物を含有する重合性組成物、③重合開始剤、及び任意成分として、連鎖移動剤、光増感剤、染料、架橋剤、その他よりなる調光層形成材料を介在させ、重合用エネルギーを供給し、前記重合性組成物を重合硬化させることによって、その中に液晶材料を分散させた構造を有する透明性高分子物質または液晶材料の連続層中に三次元網目状構造を有する透明性高分子物質を形成してなる調光層を有する液晶デバイスを製造することができる。

【0024】均一な三次元網目構造を有する透明性高分子物質を形成してなる調光層を形成するには紫外線照射時に調光層形成構成材料を等方性液体状態に保つことが望ましい。

【0025】調光層形成材料を2枚の基板間に介在させるには、この調光層形成材料を基板間に注入してもよいが、一方の基板上に適当な溶液塗布機やスピコート等を用いて均一に塗布し、次いで他方の基板を重ね合わせ圧着させてもよい。

【0026】また、一方の基板上に調光層形成材料を均一な厚さに塗布し、重合用エネルギーを供給することによって重合性組成物を重合硬化させて調光層を形成した後、他方の基板を貼り合わせる液晶デバイスの製造方法もまた有効である。

【0027】重合用エネルギーとしては、透明性高分子物質が適切に重合できるものであればよく、例えば、紫外線、可視光線、電子線等の放射線や熱等が挙げられる。特に、紫外線による光重合方法は好適である。また、調光層形成材料の等方性液体状態を保持しながら紫外線を照射することは、均一な調光層を形成する上で好ましい。

【0028】液晶材料中で光重合性組成物を重合させるには、一定の強さ以上の光照射強度及び照射量を必要とするが、それは光重合性組成物の反応性及び光重合開始剤の種類、濃度によって左右され、適切な光強度の選択により三次元網目状構造の形成、及びその網目の大きさを均一にすることができる。

【0029】さらに好ましくは、光照射方法としては、時間的、平面的に均一に照射することは基板間に介在する光重合性組成物に瞬間的に強い光を照射して重合を進

行させ、これによって網目の大きさを均一にする上で効果的である。すなわち、適切な強度でパルス状に紫外線を照射することにより、均一な三次元網目状構造を有する透明性高分子物質を液晶層中に形成することができ、その結果、得られた液晶デバイスは、明確なしきい値電圧と急峻性を有するものとなり、時分割駆動が可能となる。

【0030】本発明で使用する光重合性組成物中に、フルオレン環を有する重合性化合物以外に、(1)単官能型(メタ)アクリレート誘導体の如き重合体形成モノマー、(2)多官能型アクリル系モノマー、多官能型アクリル系オリゴマーの如き多官能型(メタ)アクリレート誘導体を含有してもよい。

【0031】本発明の液晶デバイスにおいて、単官能型(メタ)アクリレート誘導体を併用することにより、特に低電圧駆動を実現することができる。重合性組成物中の単官能型(メタ)アクリレート誘導体の割合は、5～95重量%の範囲が好ましく、20～80重量%の範囲が特に好ましい。

【0032】本発明で使用するフルオレン環を有する重合性化合物は、フルオレン環を有する(メタ)アクリレート誘導体が好ましく、そのような誘導体は、公知の方法により、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸クロリドを用いて、フルオレン環を有するアルコールまたはフルオレン環置換-OH基を(メタ)アクリルエステル化することによって得られる。

【0033】また、フルオレン環を有するアルコールまたはフルオレン環置換-OH基含有化合物と、エポキシ基を有する反応性化合物または環状エステル化合物、あるいは水酸基を有するカルボン酸化合物等とを反応させ、さらに、水酸基を(メタ)アクリルエステル化することによっても得られる。

【0034】ここで使用するフルオレン環を有するアルコールまたはフルオレン環置換-OH基含有化合物としては、例えば、9-フルオレンメタノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,3'-ジメチル-4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等を挙げることができる。

【0035】エポキシ基を有する反応性化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のエポキシド化合物やメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、

10

20

30

40

50

ラウリル、ステアリル、フェニル、2-メチルフェニル、フルフリルの如き基を有するグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物等を挙げることができる。

【0036】環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトン等が挙げられる。

【0037】本発明で使用するフルオレン環を有する(メタ)アクリレート誘導体の市販品としては、例えば、新日鉄化学社製のビスフェノールフルオレンジヒドロキシアクリレート、ビスフェノールフルオレンジメタ

アクリレート等を挙げることができる。

【0038】本発明で使用するフルオレン環を有する重合性化合物以外に使用することができる重合性化合物としては、例えば、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン；置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルの如き基を有するアクリレート、メタクリレートまたはフマレート；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール等のモノ(メタ)アクリレートまたはポリ(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニルまたは安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアリルフタレート、2-, 3-または4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミドまたはN-ヒドロキシエチルメタクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物；ネオペンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジまたはトリ(メタ)アクリレート；ビスフェノールA 1モルに2モル以上のエチレンオキシド若しくは

プロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート1モルとフェニルイソシアネート若しくはn-ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物；ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート；ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；直鎖脂肪族ジアクリレート；ポリオレフィン変性ネオペンチルグリコールジアクリレート；エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0039】光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社製「ダロキュア1173」)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製「ダロキュア1116」)、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」)、2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製「カヤキュアDET X」)とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製「カヤキュア-EPA」)との混合物、イソプロピルチオキサントン(ワードプレキンソップ社製「カンタキュアITX」)とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物等が挙げられる。

【0040】光重合開始剤の使用割合は、重合性組成物に対して0.1~10.0重量%の範囲にあることが好ましい。

【0041】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】なお、以下の実施例において「%」および「部」は各々「重量%」および「重量部」を表す。評価特性の記号、意味及び内容を下記の表1に示した。

【0043】

【表1】

記号	意味	内容
$T_0$	白濁度	印加電圧0のときの光透過率(%)
$T_{100}$	透明度	印加電圧を増加させていき、光透過率がほとんど増加しなくなったときの光透過率(%)
$V_{10}$	しきい値	$T_0$ を0%、 $T_{100}$ を100%としたとき光透過率が10%となる印加電圧( $V_{10}$ )
$V_{90}$	飽和電圧	同上、光透過率が90%となる印加電圧( $V_{90}$ )
CR	コントラスト	$T_{100} / T_0$
$\Delta V / T$	温度特性	0℃から40℃の間で温度を変化させたときの1℃当たりの飽和電圧の変化量( $mV_{90}/^{\circ}C$ )

【0044】また、紫外線の照度は、ウシオ電機社製の受光器「UVD-365PD」付きユニメータ「UIT-101」を用いて測定した。

【0045】(合成例1) 攪拌装置、冷却管、温度計をセットした200mlの四つ口フラスコに、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル(新日鉄化学社製; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)フルオレン) 13.2g、トリエチルアミン12.1g、tert-ブチルヒドロキノン0.3g、ジクロロメタン100mlを加え、攪拌しながらアクリロイルクロリド6.5gを反応温度が5℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、さらに4時間還流させ、析出した塩をろ別し、ろ液を0.1N塩酸水溶液300mlで洗淨、次いで、純水200mlで2回洗淨し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、生成物15.1gを得た。

【0046】生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、ビスフェノールフルオレンジアクリルオキシエチルエーテル7.2gを得た。

【0047】前記アクリレート化合物を赤外分光測定したところ、3400~3600 $cm^{-1}$ の水酸基の吸収が観測されないことから、完全にアクリルエステル化されていることが確認された。

【0048】(実施例1) 液晶材料として下記「PN-001」(ロディック社製ネマチック液晶組成物) 80部、重合性組成物として、合成例1で得られたビスフェノールフルオレンジアクリルオキシエチルエーテル10.0部、ラウリルアクリレート(共栄社油脂社製) 9.6部、及び重合開始剤として「イルガキュア651」(チバ・ガイギー社製; ベンジルジメチルケタール) 0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径11.0 $\mu m$ のガラスファイバー製スパーサーが塗布され

た2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、基板全体を38.7℃に保ちながら、25mW/ $cm^2$ の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚さが11.4 $\mu m$ の液晶デバイスを得た。

【0049】液晶「PN-001」の諸特性  
転移温度 68.5℃(N-I)  
<-25℃(C-N)

屈折率  $n_e = 1.787$

$n_o = 1.583$

屈折率異方性  $\Delta n = 0.254$

しきい値電圧  $V_{th} = 1.15V$

20℃の粘度 59c.p.

誘電率異方性  $\Delta \epsilon = 26.9$

【0050】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0051】この液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係測定したところ、 $T_0 = 4.0\%$ 、 $T_{100} = 86.3\%$ 、 $CR = 21.6$ 、 $V_{10} = 4.2V_{rms}$ 、 $V_{90} = 8.7V_{rms}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V / T = 25mV_{rms}/^{\circ}C$ であった。

【0052】(合成例2) 攪拌装置、冷却管、温度計をセットした200mlの四つ口フラスコに、9-フルオレンメタノール(東京化成社製) 7.1g、トリエチルアミン13.0g、tert-ブチルヒドロキノン0.3g、ジクロロメタン100mlを加え、攪拌しながらアクリロイルクロリド7.2gを反応温度が5℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、さらに4時間還流させ、析出した塩をろ別し、ろ液を0.1N塩酸水溶液300mlで洗淨、次いで、純水200mlで2回洗淨し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、生成物8.7gを得た。

【0053】生成物をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、9-フルオレンアクリルオキシメタノール7、

6gを得た。

【0054】前記化合物を赤外分光測定したところ、 $3400\sim3600\text{cm}^{-1}$ の水酸基の吸収が観測されないことから、完全にアクリルエステル化されていることが確認された。

【0055】(実施例2)液晶材料として「PN-001」(ロディック社製液晶組成物)80.0部、重合性組成物として「KAYARAD-HX-620」(日本化薬社製;カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート)5.0部、合成例2で得られた9-フルオレンアクリルオキシメタノール8.6部、ラウリルアクリレート(共栄社油脂社製)6.0部、及び重合開始剤として「イルガキュア651」(チバ・ガイギー社製;ベンジルジメチルケタール)0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ のガラスファイバー製スパーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、基板全体を $38.7^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $25\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚さが $11.4\mu\text{m}$ の液晶デバイスを得た。

【0056】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0057】この液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0=4.8\%$ 、 $T_{100}=87.5\%$ 、 $\text{CR}=18.2$ 、 $V_{10}=5.2V_{\text{rms}}$ 、 $V_{90}=9.7V_{\text{rms}}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V/T=2.2\text{mV}_{\text{rms}}/^\circ\text{C}$ であった。

【0058】(実施例3)液晶材料として「PN-001」(ロディック社製液晶組成物)80.0部、重合性組成物として「ビスフェノールフルオレンジヒドロキシアクリレート」(新日鉄化学社製;9,9-ビス(4-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル)フルオレン)10.6部、ラウリルアクリレート(共栄社油脂社製)9.0部、及び重合開始剤として「ダロキュア1173」(メルク社製;2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン)0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ のガラスファイバー製スパーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に、挟み込み、基板全体を $45^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $25\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚さが $11.0\mu\text{m}$ の液晶デバイスを得た。

【0059】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0060】得られた液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0=4.6\%$ 、 $T_{100}=8$

8.6%、 $\text{CR}=19.3$ 、 $V_{10}=4.5V_{\text{rms}}$ 、 $V_{90}=8.3V_{\text{rms}}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V/T=2.4\text{mV}_{\text{rms}}/^\circ\text{C}$ であった。

【0061】このように、本発明の液晶デバイスは、低電圧で駆動可能で、且つ、温度特性が良好な液晶デバイスであることが明らかである。

【0062】(実施例4)液晶材料として「PN-001」(ロディック社製液晶組成物)80.0部、重合性組成物として、「KAYARAD-HX-620」(日本化薬社製;カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート)8.0部、「ビスフェノールフルオレンジメタアクリレート」(新日鉄化学社製;9,9-ビス(4-メタアクリルオキシフェニル)フルオレン)7.6部、ラウリルアクリレート(共栄社油脂社製)4.0部、及び重合開始剤として「ダロキュア1173」(メルク社製)0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ のガラスファイバー製スパーサーが塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、基板全体を $38^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $25\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚さが $11.2\mu\text{m}$ の液晶デバイスを得た。

【0063】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0064】この液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0=4.8\%$ 、 $T_{100}=87.6\%$ 、 $\text{CR}=18.25$ 、 $V_{10}=3.2V_{\text{rms}}$ 、 $V_{90}=6.9V_{\text{rms}}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V/T=3.2\text{mV}_{\text{rms}}/^\circ\text{C}$ であった。

【0065】(比較例1)液晶材料として「PN-001」(ロディック社製)80.0部、重合性組成物として、「KAYARAD-HX-620」(日本火薬社製;カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート)19.6部、及び重合開始剤として「ダロキュア1173」(メルク社製)0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ のガラスファイバー製スパーサーの塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、基板全体を $40^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $25\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚みが $11.4\mu\text{m}$ の液晶デバイスを得た。得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0066】この液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0=4.1\%$ 、 $T_{100}=85.2\%$ 、 $\text{CR}=20.8$ 、 $V_{10}=5.5V_{\text{rms}}$ 、 $V_{90}=14.2V_{\text{rms}}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V/T=1.50\text{mV}_{\text{rms}}/^\circ\text{C}$ であった。

【0067】本発明の液晶デバイスに比べ、駆動電圧が高く、温度特性が悪く、実用上問題点を有するものであ



った。

【0068】(比較例2)液晶材料として「PN-001」(ロディック社製液晶組成物)=80:0部、重合性組成物として、「KAYARAD-HX-620」(日本火薬社製;カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート)11.8部、ラウリルアクリレート(共栄社油脂社製)7.8部、及び重合開始剤として「ダロキュア1173」0.4部からなる調光層形成材料を、平均粒径1.0 $\mu$ mのガラスファイバー製スペーサーの塗布された2枚のITO電極ガラス基板に挟み込み、基板全体を32℃に保ちながら、25mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を60秒間照射し、調光層の厚みが11.3 $\mu$ mの液晶デバイスを得た。

\*

\*【0069】得られた液晶デバイスの調光層を電子顕微鏡で観察したところ、三次元網目状の透明性高分子物質が確認できた。

【0070】この液晶デバイスの印加電圧と光透過率の関係を測定したところ、 $T_0 = 5.6\%$ 、 $T_{100} = 90.2\%$ 、 $CR = 16.1$ 、 $V_{10} = 3.2V_{rms}$ 、 $V_{90} = 7.3V_{rms}$ であり、温度特性を測定したところ、 $\Delta V / T = 130mV_{rms} / ^\circ C$ であった。

【0071】以上、実施例1～4および比較例1～2において、用いた重合性組成物と調光層中に占める割合を表2に示し、評価特性の結果を表3に示した。

【0072】

【表2】

	重合性組成物とそれが調光層中に占める割合(重量%)	
実施例1	ビスフェノールA系エポキシ樹脂 ラウリルアクリレート	10.0 9.6
実施例2	カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート 9-フルオレンアクリルオキシメタノール ラウリルアクリレート	5.0 8.6 6.0
実施例3	9,9-ビス(4-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル)フルオレン ラウリルアクリレート	10.6 9.0
実施例4	カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート 9,9-ビス(4-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル)フルオレン ラウリルアクリレート	8.0 7.6 4.0
比較例1	カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート	19.6
比較例2	カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート ラウリルアクリレート	11.8 7.8

【0073】

※ ※ 【表3】

	$T_0$ (%)	$T_{100}$ (%)	CR	$V_{10}$ ( $V_{rms}$ )	$V_{90}$ ( $V_{rms}$ )	$\Delta V / T$ ( $mV_{rms} / ^\circ C$ )
実施例1	4.0	86.3	21.6	4.2	8.7	25
実施例2	4.8	87.5	18.2	5.2	9.7	22
実施例3	4.6	88.6	19.3	4.5	8.3	24
実施例4	4.8	87.6	18.3	3.2	6.9	32
比較例1	4.1	82.5	20.8	5.5	14.2	150
比較例2	5.6	90.2	16.1	3.2	7.3	130

【0074】

【発明の効果】本発明の液晶デバイスは大面積で薄膜型

のものであり、表3から明らかなように、従来の液晶分散型の液晶デバイスまたは液晶連続層型液晶デバイスと

比べ、10V<sub>ms</sub> 以下という低電圧の駆動が可能であり、そのため、LCD用のLSIの使用が可能となる。

また、温度特性が改善されることにより、各作動温度における駆動電圧の変化が小さくなり、より実用的であ

る。したがって、従来のこの種の調光用液晶デバイスのみならず、大面積で薄型の、より高度な文字、グラフィ

ック等の表示用液晶デバイスとして極めて有用である。